

Гордеев Егор Юрьевич

**Спектрально-кинетические и лазерные характеристики кристаллов  
 $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}$ , активированных редкоземельными ионами**

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии физического факультета ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

**Научный руководитель:** кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник **Наумов  
Александр Кондратьевич**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Попов Иван Иванович**

кандидат физико-математических наук,  
научный сотрудник **Герасимов  
Константин Игоревич**

**Ведущая организация:** Научный центр лазерных материалов и  
технологий Института общей физики им.  
А.М. Прохорова РАН

Защита состоится «\_\_\_»\_\_\_\_\_2010 г. в \_\_\_\_ч. \_\_\_\_мин. на заседании  
диссертационного совета Д 212.081.07 при ФГАОУВПО «Казанский  
(Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань,  
ул. Кремлевская, д. 18, физический корпус, ауд. 210

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И.  
Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_»\_\_\_\_\_2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Камалова Дина Илевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Лазеры, в которых в качестве активных элементов используется твердое тело – активированные кристаллы – являются весьма популярными. Это связано, в первую очередь, с высоким удельным съёмом энергии с кристаллических активных сред и простотой реализации лазерных генераторов на их основе при высокой монохроматичности генерируемого излучения. Кроме того, компактность и возможность получения перестраиваемого излучения лазеров на твердом теле делают их незаменимыми в широком кругу проблем. Поэтому актуальной задачей является поиск новых кристаллических активных сред для твердотельных лазеров с наилучшими выходными характеристиками, а также с возможностью получения лазерного излучения с длинами волн, на которых ранее лазерная генерации не была реализована.

Одной из последних тенденций квантовой электроники является поиск кристаллических активных сред с разупорядоченной структурой, в которых спектры поглощения и люминесценции активаторных ионов неоднородно уширены [1]. Такая спектроскопическая ситуация в активных элементах способствует (за счет широких полос усиления) получению на них перестраиваемого по частоте излучения и возможности получения и усиления лазерных импульсов ультракороткой длительности. Кроме того, кристаллы с разупорядоченной структурой в сравнении со стеклами, в которых спектры активаторных ионов также неоднородно уширены, имеют большую теплопроводность.

Еще одним направлением развития квантовой электроники является поиск активных сред для лазеров ультрафиолетового (УФ) и вакуумно-ультрафиолетового (ВУФ) спектральных диапазонов. Это связано с потребностями фотохимии, биологии, экологии, медицины, получением сверхчистых веществ и т.п.

Прогресс в развитии квантовой электроники в УФ и ВУФ диапазонах спектра во многом обязан применению в качестве матрицы-основы для активных элементов лазеров – фторидных кристаллов, имеющих широкую ( $\sim 10$  эВ) запрещенную зону, а в качестве ионов для их активации – ионов редкоземельных элементов (РЗЭ). В настоящее время на лазерах с активными элементами на основе фторидных кристаллов, активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ , осуществлена лазерная генерация в УФ и ВУФ диапазонах спектра [2, 3].

Для освоения УФ и ВУФ диапазонов спектра, наряду с поиском новых материалов для активных сред лазеров, не менее важным является создание базы пассивных элементов оптики: зеркал, призм, линз, фазовых элементов, затворов и т.п. К материалам этих элементов для УФ и ВУФ диапазонов предъявляются жесткие требования по их устойчивости к воздействию интенсивного УФ и ВУФ излучения. Удовлетворить этим требованиям могут далеко не все материалы, которые используются традиционно в квантовой электронике в ИК и видимом диапазонах – различные сорта стёкол и кварца. Поэтому совместно с поиском активных элементов для УФ и ВУФ лазеров должен осуществляться поиск материалов для оптических элементов и лазерных устройств УФ и ВУФ диапазонов спектра. Наиболее подходящими материалами для этих целей, как показала практика, являются фторидные кристаллы.

Из всего вышесказанного следует, что поиск новых активных сред для твердотельных лазеров, в особенности для УФ и ВУФ диапазонов, является актуальной задачей, причем поиск материалов для таких активных сред предпочтительно вести среди фторидных кристаллов с разупорядоченной структурой, активированных ионами РЗЭ.

Актуальность данного диссертационного исследования отражена в приоритетных направлениях развития науки, технологий и техники в Российской Федерации [4].

**Цель работы** – исследование спектрально-кинетических и лазерных характеристик монокристаллов  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}$  с разупорядоченной структурой,

активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , для установления перспективности их применения в лазерах и лазерных устройствах ИК и УФ диапазонов спектра.

### ***Основные задачи***

1 Выращивание образцов кристалла  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}$ , (далее – NYF), активированных различными ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , высокого оптического качества.

2 Измерение температурной зависимости теплопроводности выращенных образцов.

3 Исследование спектрально-кинетических и лазерных характеристик выращенных образцов кристалла NYF, активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , в ИК области спектра.

4 Исследование спектрально-кинетических характеристик выращенных образцов кристалла  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  в УФ области спектра в условиях интенсивного УФ излучения возбуждения.

***Научная новизна работы*** обусловлена тем, что в ней впервые:

1) Измерена температурная зависимость теплопроводности кристаллов NYF и  $\text{NYF}:\text{Yb}^{3+}$  в диапазоне температур от 50 до 300 K;

2) На кристалле  $\text{NYF}:\text{Yb}^{3+}$  получена лазерная генерация в непрерывном режиме, перестраиваемая в области от 1005 до 1060 нм;

3) Исследованы оптические свойства кристалла  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}$  в условиях воздействия интенсивного лазерного излучения, по результатам которых установлено, что в области полосы  $5d-4f$  люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  от 301 до 319 нм в кристалле  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}$  имеет место наведенное поглощение, обусловленное поглощением из возбужденного 5d состояния;

4) Предложено использовать наведенное УФ излучением возбуждения поглощение в кристалле  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  в устройстве квантовой электроники – оптическом затворе для УФ области, характеристиками которого можно управлять внешним оптическим излучением.

### ***Практическая значимость работы:***

- выявлена новая активная среда  $\text{NYF:Yb}^{3+}$  для перестраиваемого лазера ближнего ИК диапазона спектра с практически значимыми выходными характеристиками;
- предложено использовать кристалл  $\text{NYF:Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  в качестве оптического затвора для УФ области спектра, характеристиками которого можно управлять внешним оптическим излучением.

Из перечисленного выше сделан вывод, что кристалл  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}$ , активированный различными ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , является перспективным для его применения в качестве материала-основы различных оптических элементов, для устройств квантовой электроники в ИК и УФ диапазонах спектра.

### ***Защищаемые положения***

1. Кристалл  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}$ , активированный ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , может применяться в качестве активной среды перестраиваемого лазера ближнего ИК диапазона с диапазоном перестройки от 1005 до 1060 нм при непрерывной диодной накачке.

2. Поглощение из возбужденного 5d состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в области от 301 до 319 нм препятствует получению УФ лазерной генерации на  $5d-4f$  переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}:\text{Ce}^{3+}$ .

3. Скорость восстановления пропускания кристалла  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}:\text{Ce}^{3+}$  до исходного состояния при снятии возбуждения можно увеличить в десятки раз путем его соактивации ионами  $\text{Yb}^{3+}$ .

4. При возбуждении кристалла  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  излучением, резонансным межконфигурационным переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , с плотностью энергии 0,5 Дж/см<sup>2</sup> существует пороговое значение плотности энергии излучения зондирования на 310 нм около 8 мДж/см<sup>2</sup>, при котором происходит просветление возбужденного кристалла  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ .

### ***Апробация работы***

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 3 международных, 1 всероссийской и 1 региональной

конференциях и симпозиумах: XIII Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare Earth and Transitional ions (Irkutsk, Russia, 2007), VIII, X, XI международной научной молодежной школе «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, Россия, 2004, 2006, 2007), VI научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века» (Казань, Россия, 2006). Общее число работ по теме диссертации, включая опубликованные тезисы докладов, составляет 12 публикаций. Перечень публикаций по теме диссертации приведён в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 122\_страницах, содержит 40 рисунков, 1 таблицу и список цитируемой литературы из 95 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность данного диссертационного исследования, формулируются цель и задачи работы и положения, выносимые на защиту. Также приводится общее описание работы.

**В первой главе** формулируются современные требования к материалам квантовой электроники, которых предпочтительно придерживаться при поиске новых материалов. Отмечается, что кристалл  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}$  удовлетворяет большинству перечисленных требований.

Приводится фазовая диаграмма системы  $\text{NaF}-\text{YF}_3$  [5], указывается, что в средней области составов этой системы, согласно работе [5], образуется флюоритовая фаза  $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$  (при  $x=0,1$  имеем кристалл  $\text{NYF}$ ).

Отмечается, что в химическом и структурном аспекте специфика соединений  $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$  состоит в том, что они образуются в системе, где ни один из компонентов которой не имеет флюоритовой структуры. Флюоритовая структура образуется в средней области составов с использованием в качестве «строительного материала» катионов, сильно

различающихся по валентности ( $\text{Na}^+$  и  $\text{Y}^{3+}$ ). Статистическое распределение их во флюоритовой структуре, возникающее при высоких температурах, сменяется дифференциацией  $\text{Na}^+$  и  $\text{Y}^{3+}$  по различным кристаллографическим позициям при понижении температуры. Результатом являются многочисленные упорядоченные фазы с производной от флюорита структурой [5].

Приводится описание некоторых физических свойств кристалла NYF для его потенциального применения как материала для оптических элементов лазеров, отмечается высокая технологичность выращивания кристалла NYF в сравнении с простыми фторидами, обосновывается выбор кристалла NYF в качестве объекта исследований, который был обусловлен следующими причинами:

- большая ширина запрещенной зоны ( $\sim 10$  эВ) [6];
- разупорядоченность структуры;
- высокий коэффициент распределения РЗЭ ( $\sim 1$ ) [7];
- изотропность физических свойств, обусловленная кубической структурой кристалла [5];
- относительная простота технологии выращивания [7].

**Во второй главе** приводится описание экспериментальной техники, применявшейся при проведении исследований, отмечается, что для фторидных кристаллов наиболее подходящим методом выращивания является метод Бриджмена-Стокбаргера. Описывается кристаллизационная установка, реализующая этот метод, которая была создана для выращивания образцов кристалла NYF, активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ .

Необходимый температурный градиент в зоне кристаллизации, который составлял  $50^\circ\text{C}/\text{см}$ , формировался особой геометрической формой графитового нагревателя. Регулирование питания и стабилизация температуры нагревателя осуществлялись с помощью пропорционально-интегрально-дифференциального регулятора типа РИФ-101, который подключался к нагревателю через согласующий трансформатор. Отмечается, что при относительной дешевизне получившейся установки обеспечивается



необходимая скорость увеличения (уменьшения) температуры нагревательного элемента и хорошая стабильность ее удержания в течение всего цикла выращивания –  $\pm 1$  °C.

Далее описываются особенности конструкции тиглей, использовавшихся при выращивании кристаллов (однокамерного и многокамерного), приводится описание методики выращивания кристаллов NYF. В ходе выполнения настоящей работы было выращено 13 образцов кристаллов NYF, активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , вводимых в кристаллы как по отдельности, так и вместе.

Приводится описание экспериментальных установок, применявшихся для изучения спектрально-кинетических и лазерно-спектроскопических характеристик кристаллов  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ .

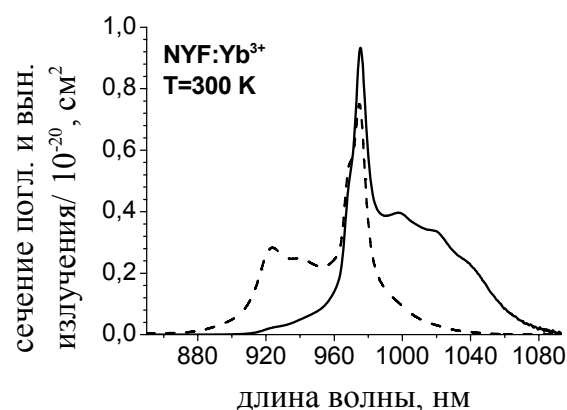
*В третьей главе* описываются методы контроля качества выращенных образцов кристалла NYF: визуальный оптический и лазерно-спектроскопический. Критерием качества при визуальном оптическом методе контроля было отсутствие внутренних напряжений в кристалле. При лазерно-спектроскопическом методе контроля критерием качества было значение неравномерности распределения примеси по поперечному сечению образца, не превышающее  $\pm 15$  %. Отмечается, что все выращенные и подготовленные для исследований образцы удовлетворяли поставленным критериям качества.

В конце главы приводятся результаты измерений температурной зависимости теплопроводности кристаллов NYF и  $\text{NYF}:\text{Yb}^{3+}$  в диапазоне от 50 до 300 К. Указывается, что зависимость теплопроводности кристалла NYF от температуры является возрастающей [А.1]. Приводится сравнение полученного значения теплопроводности кристалла NYF при 300 К с кварцевым стеклом и упорядоченным кристаллом  $\text{LiYF}_4$ .

*В четвертой главе* приводятся результаты исследований спектрально-кинетических и лазерных характеристик кристалла NYF, активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , в ИК области спектра. Отмечается, что простая схема энергетических 4f-состояний ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , в которой эффекты кросс-релаксации,

апконверсии и поглощения из возбужденного состояния минимальны [1], выгодно отличает его от других ионов РЗЭ (например,  $\text{Nd}^{3+}$ ) при применении в качестве активатора кристаллов для активных сред лазеров ближнего ИК диапазона с накачкой лазерными диодами. Указывается, что лазер на кристаллах, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , работает по квазитрехуровневой схеме. Обсуждается перспективность использования кристалла NYF для его активации ионами  $\text{Yb}^{3+}$ .

Далее описываются результаты исследований спектрально-кинетических характеристик кристалла  $\text{NYF}:\text{Yb}^{3+}$ . Приводится спектр поглощения образцов кристалла, зарегистрированный в области от 870 до 1050 нм. Представлены результаты расчета спектра сечения поглощения и сечения вынужденных переходов, проведенного с использованием интегрального метода соответствия [8] (рис. 1).



**Рис. 1.** Спектр сечения поглощения (прерывистая линия) и спектр сечения вынужденных переходов (сплошная линия), рассчитанные по экспериментальным данным для кристалла  $\text{NYF}:\text{Yb}^{3+}$  при комнатной температуре

Затем приводятся результаты исследования кинетики затухания люминесценции, обусловленной переходами  $^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{F}_{7/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Отмечается, что для активных сред, работающих по квазитрехуровневой схеме, характерны затягивание кинетики и деформация формы спектров люминесценции, связанные с эффектом перепоглощения излучения люминесценции. Для устранения факторов, связанных с этим эффектом, был использован метод, предложенный в работе [9], суть которого заключается в измерении времени затухания люминесценции в суспензии, состоящей из микрочастиц исследуемого кристалла в жидкости. Люминесценция возбуждалась излучением параметрического генератора света ( $\lambda_{\text{изл}}=950\div970$  нм,  $\tau_{\text{имп}}=10$  нс). Регистрация кинетики осуществлялась на длине волны 980 нм при

температуре 300 К. Концентрация ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в суспензии изменялась от 0,0065 до 2,0 ат. %. Отмечается, что для всех значений концентрации кинетика люминесценции с хорошей точностью (коэффициент корреляции 0,9999) описывается одноэкспоненциальным законом затухания. Определенное по результатам исследования кинетики затухания люминесценции значение радиационного времени жизни ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле NYF составило  $2,13 \pm 0,06$  мс.

Далее представляются результаты расчета спектральной зависимости коэффициента усиления для различных значений относительной населенности возбужденного состояния ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Отмечается, что при значении относительной населенности возбужденного состояния, равной 0,15, ширина полосы усиления (по уровню 0,1 от максимального значения коэффициента усиления) составляет 70 нм.

По результатам спектрально-кинетических исследований делается вывод о том, что кристалл NYF: $\text{Yb}^{3+}$  является перспективным материалом для активных элементов лазеров ИК диапазона спектра [А.2, А.3].

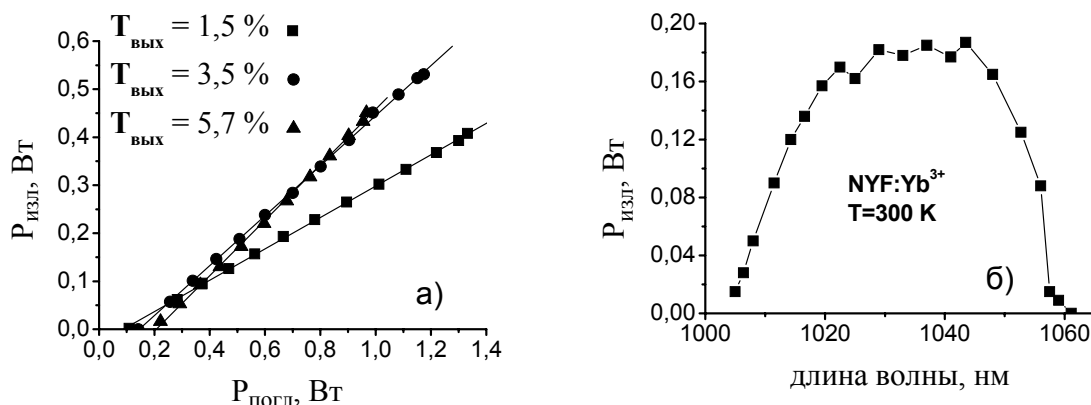
Далее в главе сообщается о получении непрерывной перестраиваемой лазерной генерации на переходах  $^2\text{F}_{7/2} - ^2\text{F}_{5/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  в ближнем ИК диапазоне при накачке лазерными диодами и приводятся результаты измерений генерационных характеристик.

На рис. 2 а представлены зависимости выходной мощности лазерной генерации на кристалле NYF: $\text{Yb}^{3+}$  в непрерывном режиме от поглощенной мощности накачки для различных значений коэффициента пропускания выходного зеркала  $T_{\text{вых}} = 1,5 \%$ ,  $3,5 \%$  и  $5,7 \%$  [А.4].

При использовании выходного зеркала с коэффициентом пропускания  $5,7 \%$  дифференциальный КПД лазерной генерации составил  $57,9 \pm 0,3 \%$ .

В экспериментах по возбуждению перестраиваемой лазерной генерации получена спектральная зависимость выходной мощности лазерной генерации, которая представлена на рис. 2 б [А.4]. Отмечается, что кривая перестройки плавная без явно выраженных максимумов. По ширине перестроечной кривой

произведена оценка возможной длительности импульса, составившая 60 фс, которая может быть получена в режиме синхронизации мод.



**Рис. 2. а)** Зависимости выходной мощности непрерывной лазерной генерации от поглощенной мощности накачки для лазера на кристалле NYF:Yb<sup>3+</sup>, при различных коэффициентах пропускания выходного зеркала. Сплошные линии показывают ход зависимости; **б)** Перестроенная кривая лазера на активном элементе NYF:Yb<sup>3+</sup> при непрерывной генерации излучения с коэффициентом пропускания выходного зеркала  $T=1,5\%$  и призмой в качестве внутрирезонаторного селективного элемента

Из результатов экспериментов по получению лазерной генерации на кристалле NYF:Yb<sup>3+</sup> и определению лазерных характеристик этой активной среды отмечается значимость этого кристалла для практических применений в приборах квантовой электроники ближнего ИК диапазона спектра.

В конце главы описывается математическая модель лазера непрерывного действия с продольной диодной накачкой, работающего по квазитрехуровневой схеме, предложенная в работе [10]. Эта модель была использована для интерпретации полученных генерационных характеристик путем варьирования коэффициента неактивных потерь. Указывается, что результаты моделирования находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными для значения коэффициента неактивных потерь  $1,5 \pm 0,3\%$  ( $0,05 \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$ ). Результаты моделирования представлены в работе [А.4].

**В пятой главе** приводится описание результатов исследований спектрально-кинетических характеристик кристаллов NYF:Ce<sup>3+</sup> и NYF:Ce<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> в УФ области спектра, приводится обоснование выбора ионов Ce<sup>3+</sup> в качестве активаторов кристалла NYF. Отмечается, что Ce-

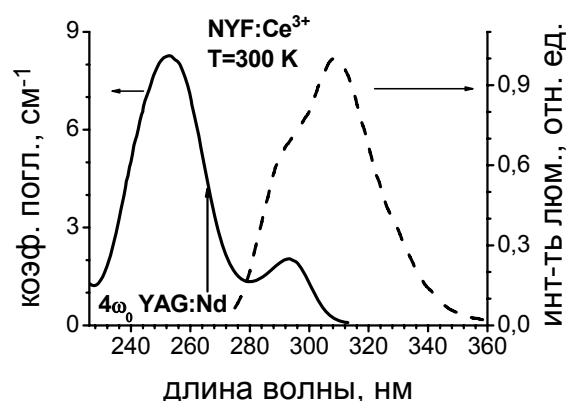
активированные материалы, в частности, фторидные кристаллы, используются для получения перестраиваемой лазерной генерации в УФ области на межконфигурационных  $5d-4f$  переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Обсуждаются особенности межконфигурационных  $5d-4f$  переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , обуславливающие их привлекательность для получения перестраиваемой лазерной генерации в ближней УФ области. Затем приводятся результаты исследования спектрально-кинетических характеристик кристалла  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}$  [A.5 – A.8].

По зарегистрированным спектрам поглощения в кристалле  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}}$  от 0,01 до 0,05 ат. %), в спектральной области от 225 до 310 нм (рис. 3) производился выбор источников для возбуждения  $5d-4f$  люминесценции. Отмечается, что для возбуждения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле NYF вполне подходит излучение четвертой гармоники лазера YAG:Nd (266 нм).

По результатам исследований люминесценции кристалла  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}$  в УФ области спектра показано, что спектр  $5d-4f$  люминесценции представляет собой широкий гладкий контур в области от 280 до 350 нм (рис. 3). Отмечается, что в спектре люминесценции наблюдаются две линии, которые обусловлены переходами с нижнего по энергии штарковского  $5d$  состояния на два мультиплета  $4f$  конфигурации. Также отмечается, что интенсивность линии на 290 нм уменьшается с увеличением концентрации, что связано с явлением перепоглощения излучения люминесценции.

Далее в главе представлены результаты исследований кинетики затухания  $5d-4f$  люминесценции при различной концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле NYF. Исследования проводились с целью определения радиационного времени



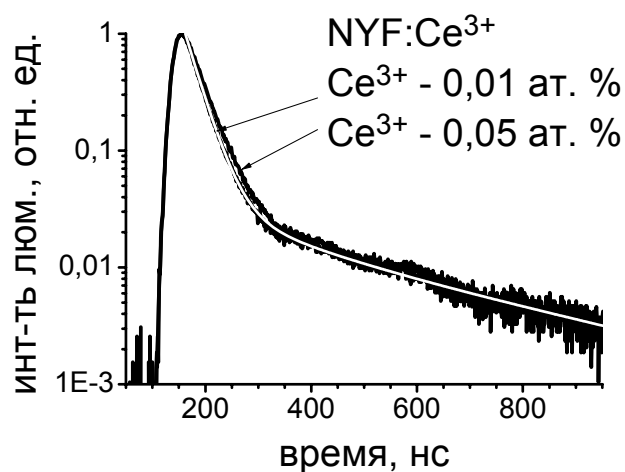
**Рис. 3.** Спектр поглощения (сплошная линия) и спектр люминесценции (прерывистая линия) ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{3+}$  – 0,03 ат. %)

жизни ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Условия возбуждения –  $\lambda_{\text{возб}}=266$  нм,  $\tau_{\text{имп}}=15$  нс,  $\nu_{\text{имп}}=10$  Гц. Кинетика люминесценции регистрировалась на фиксированной длине волны (310 нм), которая соответствовала максимуму в спектре люминесценции образца. Плотность энергии возбуждения составляла  $0,5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Отмечается, что затухание люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле NYF происходит по закону, отличному от экспоненциального (рис. 4), и может быть описано суммой двух компонент: экспоненциальной и гиперболической. Экспоненциальная компонента обусловлена люминесценцией ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , возбужденных излучением накачки, а гиперболическая – люминесценцией ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , оказавшихся в возбужденном состоянии за счет рекомбинации свободных носителей заряда, образовавшихся в результате поглощения из возбужденного  $5d$  состояния (ПВС). Указывается, что радиационное время жизни ионов  $\text{Ce}^{3+}$  определялось из зависимости времени жизни экспоненциальной составляющей от концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . При концентрациях от 0,05% до 0,01% люминесцентное время жизни уменьшалось, приближаясь к значению  $28,5 \pm 0,5$  нс, которое и было принято за радиационное.

Далее приводится рассчитанный по формуле Фюхтбауэра-Ладенбурга спектр сечения вынужденных  $5d-4f$  переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в диапазоне от 270 до 350 нм. Отмечается, что полученное по результатам расчета максимальное значение сечения  $\sim 5 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup> на длине волны 310 нм является характерным для разрешенных  $5d-4f$  переходов.

Далее сообщается, что под действием интенсивного УФ излучения, резонансного  $4f-5d$  переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , образцы кристалла



**Рис. 4.** Кинетика  $5d-4f$  люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}$  при концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  0,01 и 0,05 ат. %. Белая кривая – аппроксимация затухания кинетики функцией

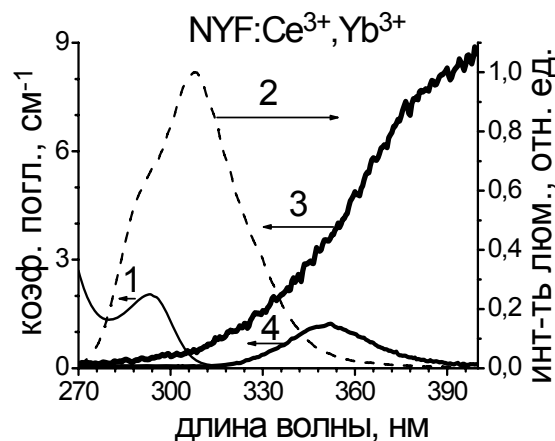
$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_{\text{люм}}}} + \frac{A_2}{(1 + A_3 \cdot t)^2} + C$$

$\text{NYF:Ce}^{3+}$  сильно окрашиваются. Обсуждается природа этого явления. Отмечается, что аналогичное явление обнаруживается и в других Се-содержащих кристаллах и происходит из процессов ПВС. Указывается, что для описания явления окрашивания кристаллов существует общепризнанная модель, которая и описывается далее.

Обсуждаются существующие на настоящий момент методы борьбы с процессами образования ЦО. Обосновывается выбор метода соактивации ионами  $\text{Yb}^{3+}$  применительно к кристаллу  $\text{NYF:Ce}^{3+}$ . Для реализации этого метода были выращены образцы кристалла NYF, активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и соактивированные ионами  $\text{Yb}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}} - 0,03$  ат. %, с концентрацией ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , варьировавшейся от 0 до 0,16 ат. %).

Далее приводятся результаты исследования поглощения ЦО в кристаллах  $\text{NYF:Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , а также для сравнения в кристалле  $\text{NYF:Ce}^{3+}$ . Указывается, что полоса поглощения ЦО частично перекрывается с полосой люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (рис. 5). Показано, что соактивация ионами  $\text{Yb}^{3+}$  приводит к значительному, но не полному подавлению процессов образования ЦО.

Далее представлены результаты расчета коэффициента усиления малого сигнала на  $5d-4f$  переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с учетом поглощения ЦО для значения относительной населенности возбужденного состояния 0,27 для двух образцов с концентрацией ионов  $\text{Ce}^{3+} - 0,03$  ат. % и концентрацией ионов  $\text{Yb}^{3+} - 0$  и 0,16 ат. %. Отмечается, что, исходя из результатов расчета, можно сделать вывод о том, что соактивация кристалла  $\text{NYF:Ce}^{3+}$  ионами  $\text{Yb}^{3+}$  приводит к увеличению коэффициента усиления и расширению полосы усиления.



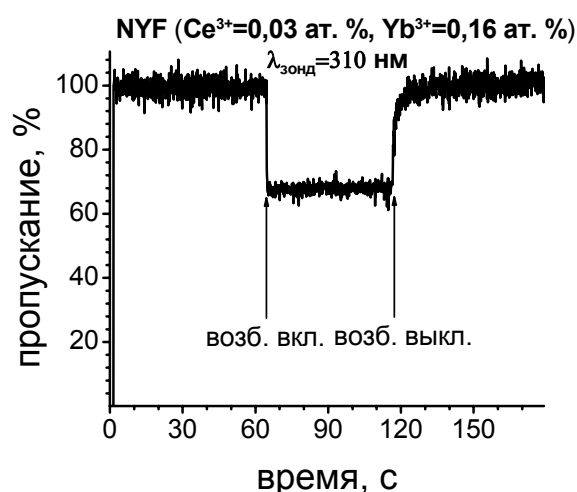
**Рис. 5.** Спектры поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (1) и поглощения ЦО (3,4) (сплошные линии) и спектр люминесценции (прерывистая линия) ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (2) в кристалле  $\text{NYF:Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{3+}: 0,03$  ат. %;  $\text{Yb}^{3+}: 1, 2, 3 - 0$  ат. %,  $4 - 0,16$  ат. %)

Далее приводятся результаты исследований кристалла  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  методом «возбуждение-зондирование» [А.9 – А.11]. При проведении экспериментов этим методом в образцах кристалла  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}}=0,03$  ат. %,  $C_{\text{Yb}}=0\div 0,16$  ат. %) обнаружилось, что интенсивность излучения зондирования с длиной волны 310 нм, прошедшего сквозь образец, во всех образцах резко уменьшается при включении излучения возбуждения (266 нм). При выключении излучения возбуждения происходит восстановление интенсивности прошедшего через кристалл излучения зондирования до исходного состояния (рис. 6), причем скорость восстановления пропускания для кристалла  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}}=0,03$  ат. %,  $C_{\text{Yb}}=0,16$  ат. %) в сравнении с кристаллом  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}}=0,03$  ат. %,  $C_{\text{Yb}}=0$  ат. %) увеличивается в десятки раз.

Такой результат свидетельствует о том, что вместо ожидаемого усиления излучения зондирования в образцах имеет место поглощение, наведенное интенсивным УФ излучением возбуждения. Такое поведение коэффициента пропускания образца является результатом наложения трех физических процессов: вынужденного излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из возбужденного  $5d$  в основное  $4f$ - состояние, поглощения из возбужденного  $5d$  состояния ионов

$\text{Ce}^{3+}$  и образования и поглощения ЦО, причем образование ЦО непосредственным образом связано с числом переходов из возбужденного  $5d$  состояния.

Далее в главе представлены результаты исследования наведенного поглощения в кристаллах  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}}=0,03$  ат. %,  $C_{\text{Yb}}=0,16$  ат. %) при



**Рис. 6.** Зависимость пропускания образца кристалла  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  от времени при интенсивном лазерном (266 нм) возбуждении (и без него) с плотностью энергии  $0,5 \text{ Дж/см}^2$ . Потери на отражение от поверхностей образца учтены



перестройке длины волны излучения зондирования, а также при изменении плотностей энергии как зондирующего, так и возбуждающего излучения. Наведенное поглощение в области полосы  $5d-4f$  люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  обусловлено поглощением из возбужденного  $5d$  состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , которое является главным препятствием при получении УФ лазерной генерации на кристалле  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}$ . При изменении плотности энергии зондирования в диапазоне от 6 до 9  $\text{мДж/см}^2$  происходит просветление кристалла, возбужденного излучением с плотностью энергии  $0,5 \text{ Дж/см}^2$  (рис. 7).

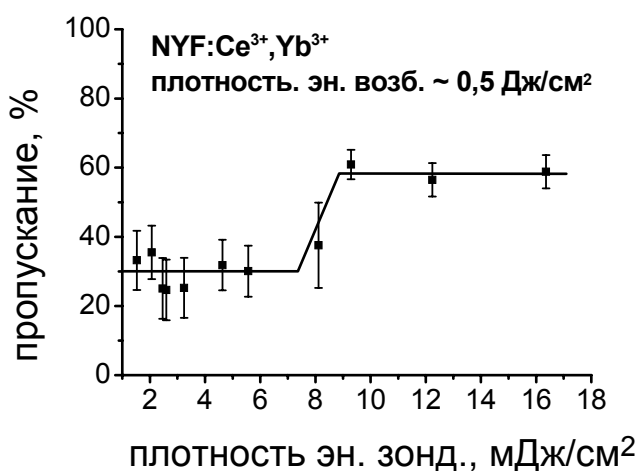
Обнаруженное в ходе экспериментов просветление кристалла может найти практическое применение в устройстве квантовой электроники – оптическом затворе для УФ диапазона, характеристиками которого (начальным пропусканием), можно управлять внешним оптическим излучением. Далее описывается принцип действия такого затвора

и возможные варианты его использования. Указывается принципиальное отличие предлагаемого затвора от широко известных затворов на основе насыщающегося поглотителя: возможность управления начальным пропусканием затвора внешним излучением в процессе его работы.

**В заключении** обобщены результаты и сформулированы основные выводы диссертационной работы.

### Основные результаты:

1. Впервые проведены исследования температурной зависимости теплопроводности кристаллов  $\text{NYF}$  и  $\text{NYF}:\text{Yb}^{3+}$  в температурном диапазоне от 50 до 300 К.



**Рис. 7.** Зависимость пропускания образца кристалла  $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  на длине волны 310 нм от плотности энергии зондирующего излучения. Кривая линия показывает ход зависимости

2. Впервые проведены исследования спектрально-кинетических характеристик кристалла  $\text{NYF:Yb}^{3+}$ : зарегистрирован спектр поглощения образца при комнатной температуре, определено радиационное время жизни  $^2F_{5/2}$  состояния  $4f$  конфигурации ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в образцах кристалла  $\text{NYF}$ , составившее  $2,13 \pm 0,06$  мс, рассчитаны спектральные зависимости сечения поглощения и сечения вынужденного излучения (с использованием интегрального метода соответствия).

3. Впервые на кристалле  $\text{NYF:Yb}^{3+}$  получена перестраиваемая непрерывная лазерная генерация в диапазоне от 1005 до 1060 нм при непрерывной диодной накачке. Получены зависимости выходной мощности лазерной генерации от мощности накачки при различных коэффициентах пропускания выходного зеркала.

4. Проведены исследования спектрально-кинетических характеристик серии кристаллов  $\text{NYF:Ce}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} - 0,01 \div 0,05$  ат. %) и  $\text{NYF:Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} - 0,03$  ат. %,  $C_{\text{Yb}^{3+}} - 0,01 \div 0,16$  ат. %): зарегистрированы спектры поглощения и люминесценции образцов, определено радиационное время жизни  $5d$  состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , рассчитаны спектральные зависимости сечения поглощения и вынужденного излучения. Установлено, что под действием интенсивного излучения возбуждения в кристалле  $\text{NYF:Ce}^{3+}$  происходит образование ЦО. Полоса поглощения ЦО в этом случае простирается от 330 до 520 нм с максимумом, локализованном в области 390 - 430 нм.

5. Впервые проведены исследования кристаллов  $\text{NYF:Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} - 0,03$  ат. %,  $C_{\text{Yb}^{3+}} - 0,01 \div 0,16$  ат. %) при интенсивном УФ возбуждении методом «возбуждение-зондирование». Показано, что добавление ионов  $\text{Yb}^{3+}$  приводит к значительному подавлению процессов образования ЦО, что проявляется в трансформации и уменьшении интенсивности спектра поглощения долгоживущих ЦО. Также впервые показано, что в области полосы  $5d-4f$  люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{NYF:Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  под действием интенсивного излучения накачки имеется полоса наведенного поглощения,

обусловленная поглощением из возбужденного 5d состояния, которая препятствует получению УФ лазерной генерации на кристалле  $\text{NYF:Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ .

6. Предложено использовать наведенное под действием интенсивного излучения накачки поглощение в кристалле  $\text{NYF:Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  в УФ области спектра при определенном соотношении концентраций  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  для создания устройства – оптического затвора для УФ, характеристиками которого можно управлять внешним оптическим излучением.

### **Основные выводы:**

1. Кристалл  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}$ , активированный ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , перспективен для использования в качестве активной среды перестраиваемого лазера ближнего ИК диапазона.

2. Получению УФ лазерной генерации на  $5d-4f$  переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}:\text{Ce}^{3+}$  препятствует поглощение из возбужденного 5d состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

3. Кристалл  $\text{Na}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,2}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  перспективен для использования в качестве лазерного затвора для УФ области, характеристиками которого можно управлять внешним оптическим излучением.

### **Список цитируемых работ**

1. Шукшин, В.Е. Спектроскопические и генерационные свойства разупорядоченных кристаллов, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  [Текст] / В.Е. Шукшин// Труды института общей физики им. Прохорова РАН. – 2008. – Т.64. – С.3-48.

2. Dubinskii, M.A.  $\text{Ce}^{3+}$ -doped colquiriite a new concept of all-solid-state tunable ultraviolet laser [Text] / M.A. Dubinskii, V.V. Semashko, A.K. Naumov, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva // J.Mod.Opt. –1993. – V.40, №1. – P.1-5.

3. Nicolas, S.  $4f^2$  to  $4f5d$  excited state absorption in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped crystals [Text] / S. Nicolas, E. Descroix, Y. Guyot, M.-F. Joubert, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, A.K. Naumov, V.V. Semashko // Optical Materials. – 2001. – V.16. – P.223-242.

4. Приоритетные направления развития науки, технологий и техники Российской Федерации: Утв. Президентом РФ 21 мая 2006 г., Пр-843.) [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.extech.ru/library/spravo/razv\\_sci.php](http://www.extech.ru/library/spravo/razv_sci.php), свободный.

5. Федоров, П.П. Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов [Текст] / П.П. Федоров // Журнал неорганической химии. – 1999. – Т.44, №11. – С.1792-1818.

6. Шапочкин, Г.М. Спектроскопия фторидных кристаллов и нанокерамик, активированных церием, с применением синхротронного излучения [Текст] : автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Шапочкин Григорий Михайлович. – М., 2009.

7. Каримов, Д.Н. Рост и спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов  $\text{Na}_{0,4}(\text{Y,R})_{0,6}\text{F}_{2,2}$  (R – редкоземельные ионы) в коротковолновом диапазоне длин волн [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Каримов Денис Нуриманович. – М., 2002. – 147 с.

8. Ясюкевич, А.С. Интегральный метод соответствия в спектроскопии лазерных кристаллов с примесными центрами [Текст] / А.С. Ясюкевич, В.Г. Щербицкий, В.Э. Кисель, А.В. Мандрик, Н.В. Кулешов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т.44, №2. – С.187-192.

9. Pujol, M.C. Growth, optical characterization, and laser operation of a stoichiometric crystal  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$  [Text] / M.C. Pujol, M.A. Bursukova, F. Guell, X. Mateus, R. Sole, J. Gavalda, M. Auguilo, J. Massons, F. Diaz, P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov // Phys. Rev. B. – 2002. – V.65, №16 – P.165121-1–165161-11.

10. Yasukevich, A.S. Modeling the cw lasing regimes for diode-pumped solid state lasers [Text] / A.S. Yasukevich, A.V. Mandrik, A.E. Troshin, N.V. Kuleshov // Journal of Applied Spectroscopy. – 2007. – V.74, №1. – P.60-66.

### **Список опубликованных работ по теме диссертации**

A.1 Попов, П.А. Теплопроводность кристаллов флюоритоподобных фаз в системах  $\text{MF-RF}_3$ , где  $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{R}=\text{PЗЭ}$  [Текст] / П.А. Попов, П.П. Федоров,

В.В. Семашко, С.Л. Кораблева, М.А. Марисов, Е.Ю. Гордеев, В.М. Рейтеров, В.В. Осико // Доклады академии наук. – 2009. – Т.426, №1. – С.1-4.

A.2 Ясюкевич, А.С. Спектрально-кинетические характеристики кристаллов  $\text{Yb}^{3+}:\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$  и  $\text{Yb}^{3+}:\text{LiLuF}_4$  [Текст] / А.С. Ясюкевич, А.В. Мандрик, Н.В. Кулешов, Е.Ю. Гордеев, С.Л. Кораблева, А.К. Наумов, В.В. Семашко, П.А. Попов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т.74, №6. – С.761-766.

A.3 Yasukevich, A.S. Growth, thermalphysic and spectroscopic characterization of  $\text{Yb}^{3+}:\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$  and  $\text{Yb}^{3+}:\text{LiLuF}_4$  laser crystals [Text] / A.S. Yasukevich, A.V. Mandrik, N.V. Kuleshov, E.Yu. Gordeev, S.L. Korableva, A.K. Naumov, V.V. Semashko, P.A. Popov // In book of abs. ICONO-LAT. – 2007. – P.LO1-30.

A.4 Yasukevich, A.S. Continuous wave diode pumped Yb:LLF and Yb:NYF lasers [Text] / A.S. Yasukevich, V.E. Kisel, S.V. Kurilchik, S.V. Grigoriev, N.V. Kuleshov, E.Yu. Gordeev, S.L. Korableva, A.K. Naumov, V.V. Semashko // Optics communications. – 2009. – V.282. – P.4404-4407.

A.5 Naumov, A.K. Spectral-kinetic and photochemical properties of  $\text{Ce}^{3+}:\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$  single crystals [Text] / A.K. Naumov, V.V. Semashko, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, A.S. Nizamutdinov, E.Yu. Gordeev // Proc. of SPIE. – 2004. – V.5402. – P.430-436.

A.6 Naumov, A.K. Spectral-kinetic and photochemical properties of  $\text{Ce}^{3+}:\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$  single crystals [Text] / A.K. Naumov, V.V. Semashko, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, A.S. Nizamutdinov, E.Yu. Gordeev // In book of abs XII Feofilov symposium. – 2004. – P.114.

A.7 Гордеев, Е.Ю. Выращивание кристаллов  $\text{Na}_4\text{Me}_6\text{F}_{22}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  (Me=Y, Lu) – перспективных материалов квантовой электроники и их лазерно-спектроскопические свойства [Текст] / Е.Ю. Гордеев, А.К. Наумов, В.В. Семашко, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева // Сборник статей X международной научной молодежной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». – 2006. – С.99-102.

А.8 Гордеев, Е.Ю. Спектрально-кинетические и оптические активные свойства кристаллов  $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  [Текст] / Е.Ю. Гордеев, А.К. Наумов, В.В. Семашко, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, А.С. Низамутдинов // Сборник статей VIII международной научной молодежной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». – 2004. – С.370-376.

А.9 Gordeev, E.Yu. Pump-probe experiments on  $\text{Ce}^{3+}:\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$  crystals co-doped by  $\text{Yb}^{3+}$  ions [Text] / E.Yu. Gordeev, A.K. Naumov, V.V. Semashko, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva // In book of abs XIII Feofilov symposium. – 2007. – P.42.

А.10 Гордеев, Е.Ю. Исследование оптических свойств кристалла  $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$ , активированного ионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  при интенсивной лазерной накачке [Текст] / Е.Ю. Гордеев, А.К. Наумов, В.В. Семашко, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50, №8. – С.1420-1423.

А.11 Целищев, Д.И. Исследование поглощения активаторных ионов по поперечному сечению в образце кристалла в условиях интенсивных световых полей [Текст] / Д.И. Целищев, А.К. Наумов, В.В. Семашко, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, Е.Ю. Гордеев, А.Н. Юнусова // Сборник статей XI международной научной молодежной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». – 2007. – С.221-226.

А.12 Гордеев, Е.Ю. Исследование фотохимической устойчивости к УФ излучению накачки кристаллов  $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Ce}^{3+}, \text{Re}^{3+} (\text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tm}^{3+})$  [Текст] / Е.Ю. Гордеев, А.К. Наумов, Л.А. Нуртдинова, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, А.С. Низамутдинов, В.В. Семашко // Тезисы докладов VI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века». – 2006. – С.34.